



②

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②1 Anmeldenummer: 93108579.9

⑤1 Int. Cl. 5: **C08B 11/193, C08B 11/10,**  
**C04B 24/38**

②2 Anmeldetag: 27.05.93

③0 Priorität: 06.06.92 DE 4218738

⑦1 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.12.93 Patentblatt 93/50

D-65926 Frankfurt(DE)

⑤4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR IT LI NL PT

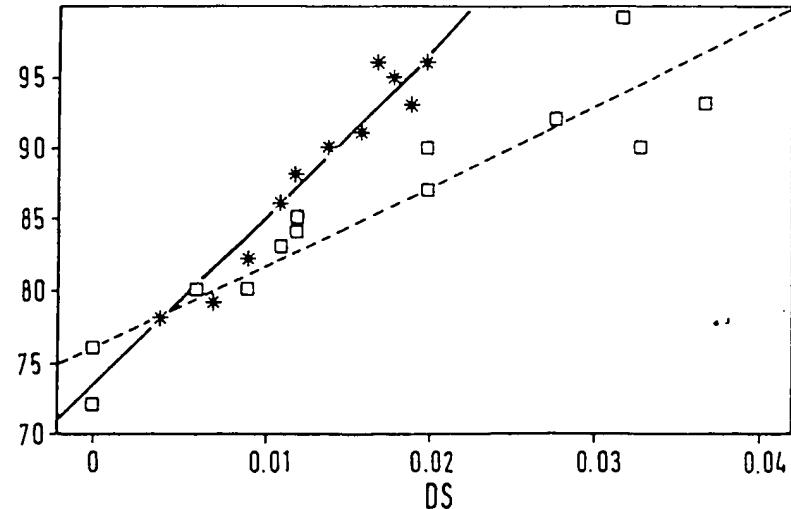
⑦2 Erfinder: Bartz, Uwe  
Beinerstrasse 12b  
W-6227 Oestrich-Winkel(DE)  
Erfinder: Dönges, Reinhard, Dr.  
Kelheimer Strasse 115a  
W-6232 Bad Soden/Ts.(DE)  
Erfinder: Klehr, Heiner  
Heinrich-von-Meissen-Strasse 8  
W-6500 Mainz(DE)

⑥2 Sulfoalkylgruppenhaltige Alkylhydroxyalkylcelluloseether.

⑥7 Die vorliegende Erfindung betrifft Alkylhydroxyalkylcelluloseether, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als weiteren Substituenten eine Sulfoalkylgruppe enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Celluloseether sowie Baustoffgemische auf Gips-, Kalkhydrat- oder Zementbasis enthaltend sulfoalkylgruppenhaltige Alkylhydroxyalkylcelluloseether.

**Fig. 1**

FT [°C]



Handelsübliche Celluloseether sind in der Regel wasserlösliche Verbindungen, die durch Veretherung von Cellulose in alkalischer Lösung hergestellt werden. Gebräuchliche Veretherungsreagenzien sind z.B. Alkyhalogenide, Alkylenoxide und Halogencarbonsäuren.

Zahlreiche Celluloseether dienen als Hilfsstoffe in technischen Anwendungsgebieten und finden vor 5 allem in Baustoffgemischen, wie Putzen, Klebern und Spachtelmassen, als Verdicker, Wasserrückhaltemittel, Filmbildner und Viskositätsgeber Verwendung. Unter dem Wasserrückhaltevermögen wird die Fähigkeit verstanden, das im angemischten Baustoffgemisch enthaltene Wasser verzögert abzugeben. Durch Zugabe von Celluloseethern zu Baustoffgemischen wird die Abgabegeschwindigkeit des Wassers in den Untergrund reduziert und das Wasser steht für ein gleichmäßiges Abbinden und Erhärten des Baustoffgemisches zur 10 Verfügung. In Putzen, Klebern und Spachtelmassen werden dadurch Schwund und Rißbildung verhindert sowie das Haftungsvermögen und die Verarbeitbarkeit verbessert.

Aus DE-A-39 10 730 ist der Einsatz von Celluloseethern, die neben Methyl- und Hydroxyalkylgruppen 15 zusätzlich Carboxymethylgruppen enthalten, in Gipsmischungen bekannt. Diese Hilfsstoffe besitzen zwar ein verbessertes Wasserrückhaltevermögen bei erhöhter Temperatur, ihr Einsatz ist jedoch durch die Empfindlichkeit der Carboxylgruppen gegenüber Erdalkalimetallionen limitiert. In US-A-2 795 508 wird der Einsatz von Sulfoalkylcelluloseethern und deren Salzen als Zementabbindeverzögerer bei der Erdölexploration beschrieben. US-A-2 583 657 nennt die Verwendung von Alkylsulfoethylcelluloseethern und deren Salze als Wasserrückhaltemittel in Bohrlochzementierungsgemischen bei der Erdölexploration.

Aus US-A-3 357 971 sind wasserlösliche Hydroxypropylsulfoalkylcelluloseether und deren Verwendung 20 als Verdicker, als Stabilisator oder Oberflächenbehandlungsmittel bei erhöhter Temperatur, zum Beispiel in Farben, Klebstoffen und Nahrungsmitteln, bekannt.

GB-PS-470 994 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Sulfoethylcelluloseethern und deren Mischethern, wie Methylsulfoethylcelluloseether und Hydroxyethylsulfoethylcelluloseether.

Trotz der bereits aus dem Stand der Technik bekannten Celluloseether besteht weiterhin ein Bedarf 25 nach Celluloseethern, die sich durch verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf eine möglichst hohe Flocktemperatur, eine gute Warmwasserlöslichkeit, eine geringe Empfindlichkeit gegenüber mehrwertigen Ionen und eine geringe Empfindlichkeit der Flocktemperatur gegenüber pH-Wert-Schwankungen auszeichnen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Alkylhydroxyalkylcelluloseether, die zusätzlich noch eine 30 Sulfoalkylgruppe als Ethersubstituent enthalten, sich durch derartige verbesserte Eigenschaften auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung sind Alkylhydroxyalkylcelluloseether, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Ethersubstituenten eine Sulfoalkylgruppe enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen 35 Celluloseether, durch Veretherung von Cellulose in alkalischem Medium mit wenigstens einer eine Alkylgruppe übertragenden Verbindung, wenigstens einer eine Hydroxyalkylgruppe übertragenden Verbindung und wenigstens einer eine Sulfoalkylgruppe übertragenden Verbindung, umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Alkalisierung der Cellulose
- b) Während oder im Anschluß an a) Zugabe der Hydroxylgruppen übertragenden Verbindung,
- c) gegebenenfalls in Anschluß an b) zusätzliche Zugabe an Alkalisierungsmittel und
- d) während oder im Anschluß an b) oder gegebenenfalls c) Zugabe der Alkylgruppen übertragenden Verbindung,

dadurch gekennzeichnet, daß e) die Zugabe der Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung bereits während des Verfahrensschrittes a) spätestens jedoch vor dem Verfahrensschritt d) erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Celluloseether besitzen drei verschiedene Ethersubstituenten und zwar Alkylgruppen, Hydroxyalkylgruppen und Sulfoalkylgruppen. Die Alkylgruppen besitzen bevorzugt eins bis drei Kohlenstoffatome. Bei den Hydroxyalkylgruppen handelt es sich bevorzugt um Hydroxyethyl- und Hydroxypropylgruppen. Bei den Sulfoalkylgruppen handelt es sich bevorzugt um Sulfoethyl- und Sulfopropylgruppen.

Der Zweck des nachfolgenden Absatzes ist es, die Bezeichnung "durchschnittlicher Substitutionsgrad (DS)" 50 und "molarer Substitutionsgrad (MS)" zu erläutern. Im Cellulosemolekül befinden sich drei Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseseinheit. Unter dem PS ist die Durchschnittszahl der in der Cellulose substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseseinheit zu verstehen. Unter dem MS ist die Durchschnittszahl der Mole des mit der Cellulose kombinierten Reaktionspartners pro Anhydroglucoseseinheit zu verstehen. Für 55 die Alkylgruppen tragenden Derivate der Cellulose sind PS und MS gleich. Dies gilt bei geringen Substitutionsgraden auch für Sulfoalkylgruppen. Für die Hydroxyalkylgruppen tragenden Derivate der Cellulose ist der MS im allgemeinen größer als der PS.

Die erfindungsgemäßen Celluloseether besitzen ein DS<sub>Alkyl</sub> von 1,0 bis 2,0, einen DS<sub>Sulfoalkyl</sub> im Bereich von

0,004 bis 0,6 und einen MS-Hydroxyalkyl im Bereich von 0,01 bis 1.

Die Molekulargewichte liegen in der Größenordnung zwischen 10000 und 500000. Die Viskositäten liegen zwischen 3 und 300 000 m Pa.s (nach Höppler, 2-gew.-%ige wäßrige Lösung, 20° C).

Die erfindungsgemäßen Celluloseether können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

- 5 Ausgehend von einem Alkylhydroxyalkylcelluloseether, wie Methylhydroxyethylcelluloseether, erfolgt die Umsetzung mit einer Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung. Dazu wird der gegebenenfalls feuchte Alkylhydroxyalkylcelluloseether mit einem Alkalisierungsmittel versetzt. Als Alkalisierungsmittel dient bevorzugt wäßrige Alkalilauge, wie Natronlauge. Die Konzentration des Alkalisierungsmittels kann sich über einen weiten Bereich erstrecken. Bevorzugt ist aber der Einsatz konzentrierter Alkalisierungsmittel, um den Wassergehalt nicht zu stark zu erhöhen. Die Konzentration für Alkalilauge liegt üblicherweise bei 50 Gew.-%. Während oder nach der Zugabe des Alkalisierungsmittels wird die Sulfoalkylgruppen übertragende Verbindung zugegeben. Geeignete Verbindungen sind z. B. Natriumvinylsulfonat, Chlorethansulfonsäure und Propansulton. Art und Menge der Verbindung richten sich nach der gewünschten Substitutionsart und dem gewünschten Substitutionsgrad. Die Sulfoalkylierung findet bei Temperaturen bis 90° C, bevorzugt 70 bis 90° C, statt. Nach durchschnittlich 20 Stunden ist die Sulfoalkylierung beendet.
- 10
- 15

Es ist jedoch auch denkbar, die erfindungsgemäßen Celluloseether ausgehend von einem Alkenylcellulosemischether, wie Allylhydroxyethylcelluloseether, durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit herzustellen.

- 20 Bei dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Celluloseether erfolgt die Veretherung der Cellulose in alkalischer Lösung mit wenigstens einer Alkylgruppe übertragenden Verbindung, wenigstens einer Hydroxyalkylgruppen übertragenden Verbindung und wenigstens einer Sulfoalkylgruppe übertragenden Verbindung. Gebräuchliche Alkylgruppen übertragende Verbindungen sind Alkylhalogenide, wie Methylchlorid und Ethylchlorid. Gebräuchliche Hydroxyalkylgruppen übertragende Verbindungen sind Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und 1,2-Butylenoxid. Die Herstellung kann in Gegenwart eines Überschusses an Veretherungsmittel und/oder in Gegenwart eines Suspensionsmittels erfolgen. Geeignete Suspensionsmittel sind die üblicherweise in der Celluloseetherchemie verwendeten Suspensionsmittel, bevorzugt organische Lösungsmittel, wie Ether oder Kohlenwasserstoffe. Besonders geeignete Ether sind Dimethylether, Diethylether, Dimethylglykol oder cyclische Ether, wie Dioxan und Tetrahydrofuran. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind Toluol und Hexan.
- 25
- 30

Nachfolgend werden die einzelnen Verfahrensschritte näher erläutert:

a) Alkalisierung der Cellulose:

- 35
- 40
- 45

Üblicherweise wird gemahlener Zellstoff mit einer Korngröße von 0,3 mm eingesetzt. Als Alkalisierungsmittel dient z. B. eine wäßrige Alkalihydroxydlösung, die üblicherweise in einer Konzentration von bis zu 50 Gew.-% eingesetzt wird. Die bei der Alkalisierung der Cellulose eingesetzte Menge an Alkalisierungsmittel liegt im Verhältnis 1,0 - 6,0 : 1,0, bezogen auf die molare Menge an Cellulose. Die Zugabe des Alkalisierungsmittels kann kontinuierlich oder portionsweise erfolgen. Um sicherzustellen, daß eine möglichst gleichmäßige Alkalisierung und anschließende Veretherung erfolgt, ist es von Vorteil, die Cellulose in einem Suspensionsmittel zu suspendieren. Die Gewichtsmenge an Suspensionsmittel liegt im Verhältnis zwischen 1,0 - 20,0, bezogen auf die Einwaage an Cellulose.

b) Hydroxyalkylierung:

- 50

Während oder im Anschluß an die Alkalisierung der Cellulose erfolgt üblicherweise die Zugabe der Hydroxylgruppen übertragenden Verbindung. Art und Menge dieses Veretherungsmittels richtet sich nach der gewünschten Substitutionsart und dem gewünschten Substitutionsgrad. Die Hydroxyalkylierung findet bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 90° C statt.

c) gegebenenfalls zusätzliche Alkalisierung:

- 55

Es hat sich gezeigt, daß es von Vorteil ist nach der Hydroxyalkylierung b) eine gewisse Menge an zusätzlichem Alkalisierungsmittel zuzugeben. Die Menge an Alkalisierungsmittel beträgt soviel, wie zum Erreichen des angestrebten Alkylierungsgrades notwendig ist. Je nach der zu Beginn der Reaktion eingesetzten Menge an Alkalisierungsmittel beträgt sie üblicherweise 0 - 5 mol pro mol Cellulose. Diese zusätzliche Alkalisierung findet bei einer Temperatur im Bereich zwischen 30 und 100° C statt.

## d) Alkylierung:

Nach der Zugabe des zusätzlichen Alkalisierungsmittels wird das gewünschte Alkylgruppen übertragende Mittel zugegeben, wobei sich Art und Menge des Alkylgruppen übertragenden Mittels nach der gewünschten Substitutionsart und dem gewünschten Substitutionsgrad richten.

## e) Sulfoalkylierung:

Während oder im Anschluß an die Alkalisierung a) bzw. während oder im Anschluß an die Hydroxyalkylierung b) erfolgt die Zugabe der Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung zu der Alkalicellulose bzw. der Hydroxyalkylcellulose. Die zugegebene Menge richtet sich nach dem gewünschten Substitutionsgrad und liegt üblicherweise im Bereich zwischen 0,01 bis 1,5 mol pro Mol Alkalicellulose. Die Sulfoalkylierung findet üblicherweise bei einer Temperatur zwischen 70 und 90 °C statt und ist nach ungefähr einer Stunde beendet.

## f) Reinigung:

Nach der Umsetzung mit den verschiedenen Veretherungsmitteln findet üblicherweise die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes, d. h. die Reinigung des hergestellten Celluloseethers, statt. Der hergestellte Celluloseether wird gewaschen, wobei der Waschvorgang vom Löseverhalten des Celluloseethers abhängt. Celluloseether, die in heißem Wasser unlöslich sind, werden bevorzugt mit Wasser bei einer Temperatur von 95 - 100 °C gewaschen.

Celluloseether, die im Bereich von 100 °C eine geringe Löslichkeit in Wasser besitzen, können mit salzhaltigem Wasser von den organischen Nebenprodukten befreit werden. Die Temperatur des Wachwassers beträgt 95 - 100 °C. Wesentlich ist hierbei, daß das Waschwasser so viel Salz, z. B. Kochsalz, enthält, daß der zu reinigende Celluloseether nicht oder nur zu ganz geringem Anteil in Lösung geht. Üblicherweise werden Celluloseether mit guter Löslichkeit in Wasser bei ca. 100 °C. mit Gemischen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln gewaschen. Geeignete organische Lösungsmittel sind wasserlösliche Lösungsmittel, wie Alkohole, wasserlösliche Ether und Ketone, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Dimethylglykol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Aceton.

Es ist auch möglich das Hydroxylgruppen übertragende Mittel und da Alkylgruppen übertragende Mittel gemeinsam zuzugeben (Schritte b und d). Eine zusätzliche Alkalisierung (Schritt c) ist dabei nicht erforderlich. Die zur Veretherung notwendige Menge an Alkalisierungsmittel wird in diesem Fall in Schritt a zugesetzt. Bei dieser Herstellungsmöglichkeit erfolgt die Zugabe des Sulfoalkylgruppen übertragenden Mittels (Schritt e) vor oder während der gemeinsamen Zugabe des Hydroxylgruppen übertragenden und des Alkylgruppen übertragenden Mittels (Schritte b und d).

Eine ebenfalls geeignete Herstellungsmöglichkeit der erfindungsgemäßen Celluloseether umfasst zunächst die Alkalisierung der Cellulose (Schritt a), anschließend die Zugabe der Hydroxylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt b), nachfolgend die Zugabe der Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt e), gegebenenfalls anschließend Zugabe an zusätzlichem Alkalisierungsmittel (Schritt c) und danach die Zugabe der Alkylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt d) erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Celluloseether zeichnen sich im Vergleich zu Celluloseethern ohne Sulfoalkylgruppen durch eine Reihe von Vorteilen aus, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

- hohe Flocktemperatur allgemein.
- im speziellen läßt sich eine hohe Flocktemperatur schon bei geringem Sulfoalkylierungsgrad erreichen.
- geringe Empfindlichkeit der Flocktemperatur gegenüber pH-Wert-Schwankungen

Unter der Flocktemperatur wird die Temperatur verstanden, bei der eine 1 gew.-%ige Lösung des Celluloseethers noch 50 % der bei Raumtemperatur gemessenen Transparenz aufweist.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Flocktemperatur (FT, °C) vom anionischen Substitutionsgrad (DS) der erfindungsgemäßen Methylhydroxyethylsulfoethylcelluloseether (MHESEC) im Vergleich zu Methylhydroxyethylcarboxymethylcelluloseethern (MHECMC).

Die eingesetzten Celluloseether besitzen folgende Kenndaten:

MHESEC ('):  $DS_{Alkyl} = 1,9$ ;  $MS_{Hydroxyalkyl} = 0,12$

MHECMC (□):  $DS_{Alkyl} = 1,6$ ;  $MS_{Hydroxyalkyl} = 0,21$

Unter dem anionischen Substitutionsgrad (DS) ist der Grad der Sulfoethylierung bzw. der Grad der Carboxymethylierung des Celluloseethers zu verstehen.

Die Messung erfolgt in einer 1,0 Gew.-%igen wäßrigen Lösung.

Die erfindungsgemäßen sulfoethyierten Celluloseether besitzen bei gleichem Substitutionsgrad eine höhere Flocktemperatur.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Flocktemperatur (FT, °C) vom pH-Wert der Lösung der erfindungsgemäßen Celluloseether (MHESEC) im Vergleich zu anderen anionisch substituierten Celluloseethern (MHECMC) und nicht-ionischen Celluloseethern (MHEC).

Die eingesetzten Celluloseether besitzen folgende Kenndaten:

MHESEC ('): DS<sub>Alkyl</sub> = 1,9; MS<sub>Hydroxyalkyl</sub> = 0,12

MHECMC (□): DS<sub>Alkyl</sub> = 1,6; MS<sub>Hydroxyalkyl</sub> = 0,21

MHEC (●): DS<sub>Alkyl</sub> = 1,7; MS<sub>Hydroxyalkyl</sub> = 0,20

10 Die Messung erfolgt in einer 1 gew.-%igen wäßrigen Kochsalzlösung (0,3 Gew.-% Kochsalz, bezogen auf die Wassermenge und bei einer Aufheizrate von 3 °C/min).

Die beiden anionischen Celluloseether besitzen bei pH-Werten > 7 eine höhere Flocktemperatur als der nicht-ionische Celluloseether. Bei pH-Werten < 7 besitzen die erfindungsgemäßen Celluloseether eine deutlich höhere Flocktemperatur verglichen mit den carboxymethylierten Celluloseethern.

15 Die erfindungsgemäßen Celluloseether eignen sich als Zusatzmittel für Baustoffgemische wie Putze, Mörtel, Kleber und Spachtelmassen auf Gips-, Kalkhydrat- und Zementbasis. Es hat sich gezeigt, daß sich die erfindungsgemäßen Celluloseether durch ein verbessertes Wasserrückhaltevermögen (WRV) im Vergleich zu den bisher verwendeten Celluloseethern, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 30 °C und darüber auszeichnen. Die eingesetzten erfindungsgemäßen Celluloseether besitzen bevorzugt einen

20 DS<sub>Alkyl</sub> von 1,0 bis 2,0, einen MS<sub>Hydroxyalkyl</sub> von 0,01 bis 1 und einen DS<sub>Sulfoalkyl</sub> von 0,004 bis 0,6. Sie besitzen weiterhin bevorzugt eine Viskosität im Bereich von 3 bis 300000 mPa.s (nach Höppler, 2 gew.-%ige wäßrige Lösung, 20 °C) und eine Korngröße < 1 mm, bevorzugt im Bereich von < 0,2 mm. Die Celluloseether werden in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoffgemisches, eingesetzt.

25 Geeignete Celluloseether als Wasserrückhaltemittel sind auch Sulfoalkylcelluloseether, Alkylsulfoalkylcelluloseether, insbesondere Methylsulfoethyl(MSEC) und Methylsulforpropylcelluloseether (MSPC). Diese Celluloseether sind z.B. aus US-A-3 357 971, US-A-2 795 508, US-A-2 583 657 und GB-PS-470 994 bekannt.

30 Die verwendeten Alkylsulfoalkylcelluloseether besitzen einen DS<sub>Alkyl</sub> von 1 bis 2 und einen DS<sub>Sulfoalkyl</sub> von 0,005 bis 0,6. Die Viskosität dieser Celluloseether liegt im Bereich zwischen 100 und 300000 mPa.s (nach Höppler, 2 gew.-%ige wäßrige Lösung, 20 °C) und eine Korngröße < 1 mm, bevorzugt im Bereich von < 0,2 mm. Die Alkylsulfoalkylcelluloseether werden in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoffgemisches eingesetzt.

35 Die erfindungsgemäßen Celluloseether können auch in Kombination mit nichtionischen Celluloseethern, wie Methylcellulose (MC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) und Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC) eingesetzt werden.

Die Baustoffgemische auf Gips-, Kalkhydrat- und Zementbasis enthalten üblicherweise Hilfsstoffe und oder Modifizierungsmittel.

Geeignete Hilfsstoffe sind Hydrokolloide, Luftporenbildner, Kuststoffdispersionspulver, Hydrophobiermittel, Quellmittel, Füllstoffe, Leichtzusatzstoffe, Verflüssiger sowie Verzögerer oder Beschleuniger.

40 Typische Füllstoffe sind Quarzsand, Kalksteinsand oder deren Mehle (Korngröße: 5µm-5 mm).

Die Baustoffgemische auf Gips-, Kalkhydrat- und Zementbasis besitzen üblicherweise folgende Zusammensetzung (Trockenmasse):

99,99 - 1 Gew.-% Gips, Kalkhydrat, Zement oder Kalkhydrat Zement

0,001 - 5 Gew.-% vorstehend genannte erfindungsgemäße und bekannte Celluloseether

45 0 - 90 Gew.-% Quarzsand oder Kalksteinsand

0 - 10 Gew.-% Kunststoffdispersionspulver

0 - 10 Gew.-% Leichtzusatzstoffe

0 - 1 Gew.-% Hydrophobierstoffe

0 - 0,5 Gew.-% Stärkeether

50 0 - 0,1 Gew.-% Luftporenbildner

Der so erhaltenen Trockenmasse wird soviel Wasser zugegeben, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Herstellungsbeispielen und Anwendungsbeispielen näher erläutert.

Die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

55 Es bedeuten:

M = Methyl

HE = Hydroxyethyl

SE = Sulfoethyl

NaVS = Natriumvinylsulfonat

 $\Delta$ WRV = Abfall des Wasserrückhaltevermögens bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 40 °C in Prozentpunkten

## 5 Herstellungsbeispiele

## Herstellung von Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose (MHESEC)

162 g gemahlenen Zellstoffs werden in einem Lödigemischer mit einer Lösung von Natriumhydroxid in 10 200 ml Wasser alkalisiert. Es wird wäßrige Natriumvinylsulfonatlösung (25 - 30 %ig) zugegeben und ca. 15 Minuten weitergemischt. Nach überführen in ein druckfestes Rührgefäß, evakuieren und überlagern mit Stickstoff wird ein Gemisch von 1260 g Methylchlorid und 22 g Ethylenoxid aufgedrückt. Es wird ca. 60 Minuten bei 80 - 90 °C verethert. Das erhaltene Produkt wird mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und für den Anwendungstest fein gemahlen. Produkte, die in heißem Wasser löslich sind, werden mit 80 %igem Isopropanol weitgehend salzfrei extrahiert.

Tabelle 1

Methyl-hydroxyethyl-sulfoethyl-cellulose (MHESEC)									
20	Beispiel	Einsatzmenge			Substitutionsgrad		Salzgehalt (%)	Viskosität (mPa.s) (2%)	Flocktemp. (°C)
		Vergleichsbeispiel	NaOH (g)	NaVS (g)	(%)	M	HE	SE	
25	1	154	5.2	25	1.79	0.12	0.004	0,02	24000 78
	2	100	13.0	25	1.48	0.13	0.014	0.16	94000 90
	3	100	10.8	30	1.40	0.15	0.014	0.52	>100000 90
30	4	112	13.0	25	1.58	0.13	0.016	0.07	61000 91
	5	134	10.8	30	1.75	0.12	0.011	0.43	>100000 86
	6	144	13.0	25	1.78	0.12	0.017	0.12	29000 96
	7	154	13.0	25	1.78	0.12	0.018	0.14	27000 89
	8	154	13.0	25	1.83	0.12	0.012	0.00	24000 88
35	9	100	26.0	25	1.45	0.14	0.016	0.16	72000 >100
	10	100	21.7	30	1.44	0.15	0.018	1.29	>100000 95
	11	112	26.0	25	1.62	0.15	0.018	0.11	67000 >100
40	12	124	26.0	25	1.67	0.12	0.019	2.77	61000 93
	13	134	26.0	25	1.66	0.11	0.020	1.81	32000 96
	14	144	26.0	25	1.76	0.12	0.024	0.11	27000 >100
45	15	154	26.0	25	1.90	0.12	0.025	0.54	32000 >100
	16	154	26.0	25	1.79	0.12	0.031	0.02	19000 >100
	17	154	52.0	25	1.85	0.12	0.057	0.99	24000 >100
	18	154	52.0	25	1.82	0.12	0.050	0.02	27000 >100
	1	154	-	-	1.78	0.12	-	0.28	20000 72

## Herstellung von Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose (MHESEC)

50 176 g wasserfeuchte (46% H<sub>2</sub>O) Methylhydroxyethylcellulose (27,2 % OCH<sub>3</sub>; 2,5 % OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; bez. auf die Trockenmasse) werden in einem Kneter mit 8 g konzentrierter Natronlauge (49,5 %ig) behandelt. Es wird Natriumvinylsulfonatlösung (30 %ig) zugegeben und 20 Stunden bei 90 °C umgesetzt. Nach Neutralisation mit Essigsäure wird mit heißem Wasser gewaschen.

Tabelle 2

Methylhydroxyethylsulfoethylcellulose (MHESEC)									
5	Beispiel	Einsatz NaVS (g)	Substitutionsgrad			Salzgehalt (%)	Viskosität (mPa.s) (1 %)	Flocktemp. (°C)	
			M	HE	SE				
	Vergleichsbeispiel								
10	19	21.5	1,64	0,09	0,007	0,0	4200	79	
	20	43,0	1,62	0,09	0,009	0,0	3499	82	
	2	-	1,67	0,11	-	0,0	2200	76	

## 15 Herstellung von Methylhydroxypropylsulfoethylcellulose (MHPSEC)

3000 g Fichtenzellstoff werden in einem Reaktionsmischer in 17 l 95 %igem Dimethylglykol oder Dioxan suspendiert. Nach überlagern mit Stickstoff wird mit 1450 g konz. Natronlauge (49,5 %ig) alkalisiert, wäßrige Natriumvinylsulfonatlösung (30 %ig) untergemischt. 313 g Propylenoxid zudosiert und 60 Minuten bei 90 bis 100 °C verethert. Nach Zugabe einer zweiten Portion konz. Natronlauge (2900 g) wird mit Methylchlorid (2722 g) 60 Minuten bei 100 °C umgesetzt. Das Suspensionsmittel wird abdestilliert und das Produkt einmal mit Wasser bei ca. 95 °C und anschließend mit 80 %igem wäßrigem Isopropanol nachgewaschen.

25 Tabelle 3

Methylhydroxypropylsulfoethylcellulose (MHPSEC)									
30	Beispiel	Einsatz NaVS (g)	Substitutionsgrad			Salzgehalt (%)	Viskosität (mPa.s) (1 %)	Flocktemp. (°C)	
			M	HE	SE				
	Vergleichsbeispiel								
35	21	193	1,60	0,06	0,018	0,46	4100	>100	
	22	387	1,47	0,11	0,028	0,57	3400	>100	
	23	387	1,47	0,11	0,028	5,08	2800	>100	
	3	-	1,66	0,13	-	0,26	2200	70	

## 40 Herstellung von Methylsulfoethylcellulose (MSEC)

162 g gemahlenen Zellstoffs werden in einem Lödigemischer mit einer Lösung von Älznatron in 200 ml Wasser alkalisiert. Es wird wäßrige Natriumvinylsulfonatlösung zugegeben und ca. 15 Minuten weitergemischt. Nach überführen in ein druckfestes Rührgefäß, evakuieren und überlagern mit Stickstoff werden 45 1260 g Methylchlorid aufgedrückt. Es wird ca. 60 Minuten bei 80 - 90 °C verethert. Das erhaltene Produkt wird mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und für den Anwendungstest fein gemahlen. Produkte, die in heißem Wasser nicht flocken, werden mit 80 %igem Isopropanol weitgehend salzfrei gewaschen.

Tabelle 4

Methylsulfoethylcellulose (MSEC)								
5	Beispiel	Einsatzmenge			Substitutionsgrad	Salzgehalt (%)	Viskosität (mPa.s) (2 %)	Flocktemp. (°C)
10	Vergleichsbeispiel	NaOH (g)	NaVS (g)	(%)	M			
15	24	154	4.3	30	1.71	0.006	0.20	32000 63
	25	154	10.8	30	1.77	0.012	0.22	45000 78
	26	154	21.7	30	1.76	0.020	0.23	34000 95
	27	154	32.5	30	1.78	0.034	1.40	17000 99
	28	154	43.8	30	1.81	0.060	0.32	13000 >100
	29	154	65.7	30	1.77	0.076	4.41	9500 >100
	30	154	65.7	30	1.80	0.077	1.74	9200 >100
20	4	154			1.87		0.91	72000 56

## Anwendungsbeispiele

Das Wasserrückhaltevermögen (WRV) der nachfolgend aufgeführten Baustoffgemische, enthaltend die erfindungsgemäßen sulfoalkylierten Celluloseether und bekannte Alkylsulfoalkylcelluloseether sowie von zu 25 Vergleichszwecken herangezogenen Baustoffgemischen werden wahlweise analog DIN 18555, Teil 7 (Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln) oder analog ASTM C 91 bestimmt:

## DIN 18555, Teil 7:

30 Zu 500 g Baustoffmischung werden definierte Mengen an carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropylcelluloseethern gegeben. Die erhaltenen Mischungen werden innerhalb von 15 sec. in die erforderliche Menge von 20 °C eingerührt und anschließend ca. 30 sec. mit einem Mörtelmischer bei mittlerer Geschwindigkeit weiter gerührt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis der hergestellte Frischmörtel eine Konsistenz aufweist, die einem Ausbreitmaß von  $170 \pm 5$  mm entspricht (DIN 18555, Teile 35 2 und 8). Zur Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wird ein Plastikring mit einem Innendurchmesser von 140 mm und einer Höhe von 12 mm verwendet, der auf einen Zellstoffkarton (Zuschnitt 190 x 190 mm, Firma Schleicher & Schüll, Nr. 2727) aufliegt. Zwischen Plastikring und Zellstoffkarton befindet sich ein Faservlies (Druchmesser 185 mm, Firma Schleicher & Schüll, Nr. 0980). Für den eigentlichen Meßvorgang werden ca. 150 g der Baustoffmischung direkt nach dem oben beschriebenen Anrühren innerhalb von 5 sec. in den Plastikring eingefüllt. Der überstehende Frischmörtel wird mit einem Spatel abgestreift; die im Ring befindliche Menge wird durch Auswaage genau bestimmt. Innerhalb einer Saugzeit von 5 Min. zieht der Zellstoffkarton Wasser aus der Masse ab; die genaue Menge wird durch Rückwägung des feuchten Kartons bestimmt. Das Faservlies dient lediglich dem Zweck, daß man nach 5 Minuten Saugzeit die Mörtelmasse besser vom Karton abnehmen kann. Das Wasserrückhaltevermögen ist definiert als der 40 prozentuale Anteil der verbleibenden Wassermenge im Verhältnis zur Gesamtmenge bei Versuchsbeginn.

45

## ASTM C 91:

Hierbei wird über ein Vakuum den angemachten Baustoffmischungen Wasser entzogen. Der Trocken-50 mörtel wird mit einer vorgegebenen Wassermenge in einem Labormischer angerührt. Mit dem angemischten Frischmörtel füllt man eine Nutsche und setzt sie einem Vakuum aus (Zementputz: 6700 Pa Differenzdruck, 15 min.; Fliesenkleber: 8000 Pa Unterdruck, 3 min.). Das Wasserrückhaltevermögen ist definiert als der prozentuale Gehalt der verbleibenden Wassermenge im Verhältnis zur Gesamtwassermenge bei Versuchsbeginn.

55 Tabelle 5 zeigt die Kenndaten der eingesetzten Baustoffgemische.

Als Luftporenbildner wird ©Hostapur OSB (Olefinsulfonat, Na-Salz) verwendet.

Der Stärkeether besitzt folgende Kenndaten: Hydroxypropylstärke, MS<sub>Hydroxypropyl</sub>: 0.5, Kornfeinheit: < 200 µm, Viskosität: 20 mPas (2 %ige Lösung, Höppler Viskosimeter 20 °C).

Als Hydrophobiermittel wird Zinkstearat verwendet.

Als Kunststoffdispersionspulver dient <sup>®</sup>Mowilith DM 200p.

Im Gipskleber wird <sup>®</sup>Zeliquid GA 1 und im Gips Kalkputz und Gipsputz wird Zeliquid GA 7 als Abbindeverzögerer verwendet.

5 Die Prüfung das Wasserrückhaltevermögen erfolgt bei 20 °C und bei 40 °C. Bei der höheren Temperatur wird sowohl das Arbeitsgerät, die Trockenmischung als auch da Anmachwasser auf 40 °C erwärmt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 5  
Zusammensetzung der eingesetzten Baustoffgemische (Gewichtsteile)

Komponenten	Gipsputz	Gips Kalk Sandputz	Gipskleber	Fliesenkleber: Baukleber	Kalk-Zementputz	Einlagenzementputz
Stuckgips	40	40	100	-	-	-
Estrichgips	49	-	-	-	-	-
Kalkhydrat	2	6	-	-	5	3
Portlandzement	-	-	-	40	13	15
Kalksteinsand	8	53	-	-	40	9
Quarzsand	-	-	-	60	40	73
Perlite	1	1	-	-	2	-
Celluloseether	0,22	0,18	0,7	0,6	0,12	0,10-0,12
Luftporenbildner	0,01	0,01	-	-	0,015	0,01
Stärkeether	0,02	0,02	-	0,05	0,02	0,02
Hydrophobiermittel	-	-	-	-	-	0,3
Abbindeverzögerer	0,1	0,1	0,2	-	-	-
Kunststoff	-	-	-	1,5	-	-
dispersionspulver						
Wasser	60	50	70	30	22	20

Tabelle 6

Kenndaten der zu Vergleichszwecken und der Baustoffgemische eingesetzer Celluloseether				
Vergleichsbeispiel	Art d. Ethers	MS HE HP	DS	Viskosität (mPas, 2 %)
5	MHEC	0,13	1,5	60000
6	MHPC	0,16	1,5	40000
7	MHEC	0,10	1,8	30000
8	MHEC	0,22	1,5	60000
9	MC	-	1,9	72000

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 7

Wasserrückhaltevermögen (WRV) in Gipsputz (geprüft nach DIN 18555, Teil 7)					
Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		$\Delta$ WRV	
		20 °C	40 °C		
14	MHESEC	94.8	92.6	2.2	
	MHESEC	99.0	97.7	1.3	
	MHPSEC	99.1	97.0	2.1	
	MSEC	98.9	98.0	0.9	
9	MC	98.4	85.9	14.5	
	MHEC	99.5	95.0	4.5	
	MHPC	98.4	93.2	5.2	

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 8

Wasserrückhaltevermögen (WRV) im Gips-Kalk-Putz (geprüft nach DIN 18555, Teil 7)					
Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		ΔWRV	
		20 °C	40 °C		
5	MHESEC	95.2	93.8	1.4	
21	MHPSEC	94.4	92.0	2.4	
29	MSEC	94.8	91.9	2.9	
5	MHEC	95.9	90.2	5.7	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 9

5 Wasserrückhaltevermögen (WRV) im Gipskleber (geprüft nach DIN 1855, Teil 7, Saugzeit: 30 Minuten)					
10	Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		△WRV
			20 °C	40 °C	
15	5	MHESEC	99.3	98.8	0.5
20	21	MHPSEC	99.5	98.9	0.6
25	5	MHEC	99.2	86.1	13.1
30					
35					
40					
45					
50					
55					

Tabelle 10

Wasserrückhaltevermögen (WRV) im Fliesenkleber (geprüft nach ASTM C 91)				
Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		$\Delta$ WRV
		20 °C	40 °C	
5	MHESEC	99,7	99,1	0,6
21	MHPSEC	99,5	99,2	0,3
29	MSEC	98,9	98,9	0,5
5	MHEC	99,7	76,9	22,8

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 11

Wasserrückhaltevermögen (WRV) im Kalk-Zement-Putz (geprüft nach ASTM C 91)					
Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		ΔWRV	
		20 °C	40 °C		
10	5	MHESEC	95,4	93,6	1,8
	21	MHPSEC	96,7	94,8	1,9
	29	MSEC	95,8	93,9	1,9
15	5	MHEC	96,1	90,2	5,9
	6	MHPC	94,2	89,7	4,5

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 12

Wasserrückhaltervermögen (WRV) im Einlagenzementputz (geprüft nach ASTM C 91)					
Beispiel	Art d. Ethers	WRV (%)		△WRV	
		20 °C	40 °C		
10	4	MHESEC	96,4	91,9	4,5
	12	MHESEC	96,8	96,0	0,8
	5	MHESEC	99,7	98,9	0,8
	7	MHESEC	96,1	95,9	0,2
	11	MHESEC	97,1	93,5	3,6
	13	MHESEC	97,9	97,8	0,1
	15	MHESEC	96,3	95,9	0,4
	17	MHESEC	96,1	96,0	0,1
	21	MHPSEC	98,4	96,0	2,4
	22	MHPSEC	98,5	96,7	1,8
20	24	MSEC	94,4	88,6	6,0
	28	MSEC	93,1	92,3	0,8
	29	MSEC	93,8	92,1	1,7
	5	MHEC	98,9	89,4	9,5
	6	MHPC	96,4	91,4	5,0
25	7	MHEC	94,7	87,5	7,2
	8	MHEC	98,4	93,7	4,7

30

35

40

45

50

55

**Patentansprüche**

5    1. Alkylhydroxyalkylcelluloseether dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren Ethersubstituenten eine Sulfoalkylgruppe enthalten.

10    2. Celluloseether gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Sulfoalkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Sulfoethyl- oder Sulfopropylgruppe, enthalten.

15    3. Celluloseether gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen  $DS_{\text{Sulfoalkyl}}$  von 0.004 bis 0.6 besitzen.

20    4. Celluloseether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen  $DS_{\text{Alkyl}}$  von 1.0 bis 2.0 und einen  $MS_{\text{Hydroxalkyl}}$  von 0.01 bis 1 besitzen.

25    5. Celluloseether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Molekulargewicht zwischen 10000 und 500000 besitzen.

30    6. Celluloseether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Viskositäten zwischen 3 und 300 000 mPas (gemessen nach Höppler, 2 gew.-%ige wäßrige Lösung, 20 °C) besitzen.

35    7. Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Veretherung von Cellulose in alkalischem Medium mit wenigstens einer eine Alkylgruppe übertragenden Verbindung, wenigstens einer eine Hydroxyalkylgruppe übertragenden Verbindung und wenigstens einer eine Sulfoalkylgruppe übertragenden Verbindung umfassend die Verfahrensschritte:

40    a) Alkalisierung der Cellulose  
       b) Während oder im Anschluß an a) Zugabe der Hydroxylgruppen übertragenden Verbindung,  
       c) gegebenenfalls im Anschluß an b) zusätzliche Zugabe Alkalisierungsmittel und  
       d) während oder im Anschluß an b) oder gegebenenfalls c) Zugabe der Alkylgruppen übertragenden Verbindung,  
       dadurch gekennzeichnet, daß e) die Zugabe der Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung bereits während des Verfahrensschrittes a) spätestens jedoch vor dem Verfahrensschritt d) erfolgt.

45    8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Sulfoalkylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt e) und die Zugabe der Hydroxyalkylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt b) während der Alkalisierung der Cellulose (Schritt a) erfolgt und anschließend gegebenenfalls zusätzliches Alkalisierungsmittel zugegeben wird (Schritt c) und während oder im Anschluß an (c) die Zugabe der Alkylgruppen übertragenden Verbindung (Schritt d) erfolgt.

50    9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Schritt a), anschließend Schritt b), anschließend Schritt e), gegebenenfalls anschließend Schritt c) und anschließend Schritt d) erfolgt.

55    10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Celluloseether nach der Alkylierung gereinigt werden (Schritt f).

60    11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte a) bis e) in Gegenwart eines Suspensionsmittels durchgeführt werden.

65    12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches wassermischbares Lösungsmittel als Suspensionsmittel eingesetzt wird.

70    13. Verfahren zur Herstellung der Celluloseether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Veretherung von Alkylhydroxyalkylcelluloseethern in alkalischem Medium mit wenigstens einer eine Sulfoalkylgruppe übertragenden Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß die Veretherung bei einem pH-Wert oberhalb von 7, vorzugsweise von 12 bis 14, und einer Temperatur bis 90 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, durchgeführt wird.

14. Verwendung von Celluloseethern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, als Zusatz zu Baustoffgemischen auf Gips-, Kalkhydrat-, oder Zementbasis.
- 5 15. Baustoffgemische auf Gips-, Kalkhydrat-, oder Zementbasis, enthaltend Celluloseether gemäß einem oder Ansprüche 1 bis 6.
16. Baustoffgemische gemäß Anspruch 15, enthaltend Sulfoalkylcelluloseether, Alkylsulfoalkylcelluloseether, Hydroxypropylsulfoethylcelluloseether, Hydroxypropylsulopropylcelluloseether und/oder Hydroxyethylsulfoethylcelluloseether.

10

15

20

25

30

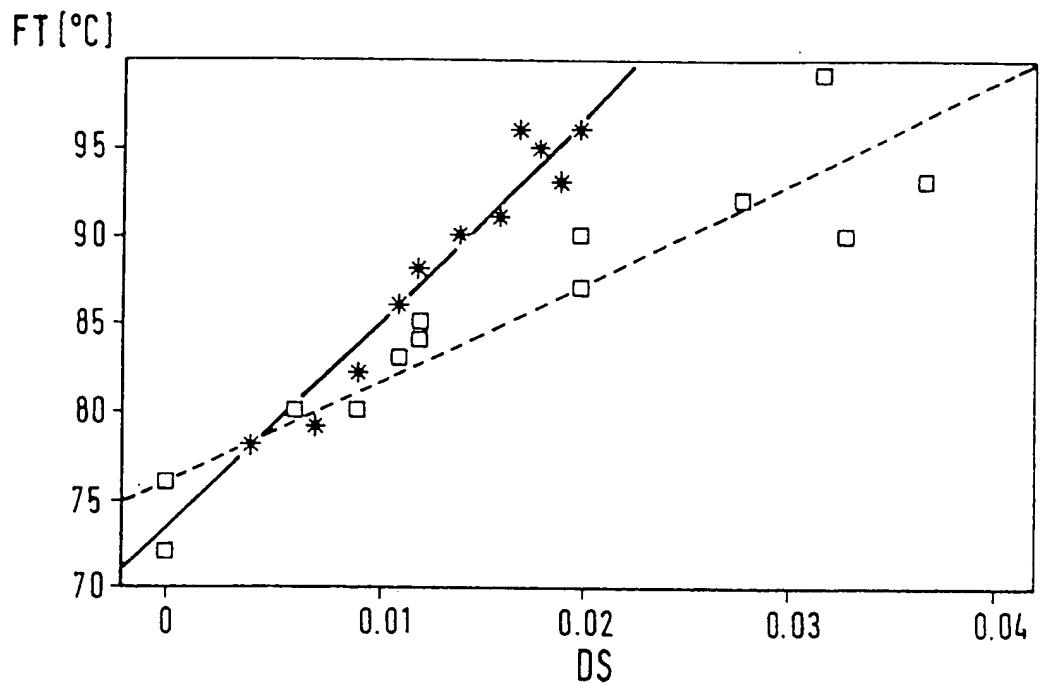
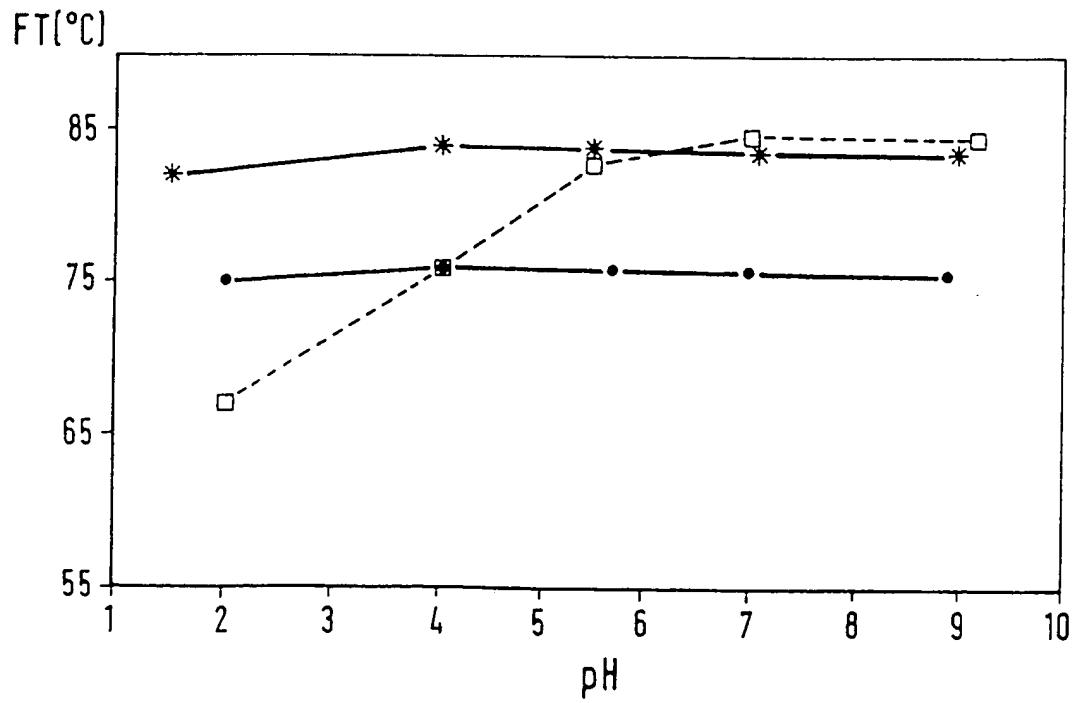
35

40

45

50

55

**Fig. 1****Fig. 2**



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 8579

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, A	US-A-3 357 971 (E. D. KLUG) * Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 15 * * Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 62 * * Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 44 * * Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 26 * * Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 59; Beispiele 18-20; Tabelle 3 * ---	1-13	C08B11/193 C08B11/10 C04B24/38
A	EP-A-0 319 867 (WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 3, Zeile 10 - Zeile 18 * * Beispiele 16A,17A; Tabelle 3 * ---	1-7	
A	GB-A-2 138 014 (BOSTON SPA) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 55 - Zeile 62 * ---	1,14-16	
A	EP-A-0 470 444 (WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche; Beispiele * ---	1-6, 14-16	
A	EP-A-0 487 988 (WOLFF WALSRODE AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 4, Zeile 35 - Zeile 36 * * Ansprüche; Beispiele; Tabelle 2 * ---	1-7, 14-16	
D, A	US-A-2 795 508 (H. H. KAVELER) * Spalte 8, Zeile 11 - Zeile 27 * * Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 14 * -----	1-4, 14-16	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C08B			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 28 JULI 1993	Prüfer MAZET J.-F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder  nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>-----</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes  Dokument</p>	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

